

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C07C 121/46, 121/48 C09K 19/30	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 05015 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. August 1987 (27.08.87)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE87/00037 (22) Internationales Anmeldedatum: 31. Januar 1987 (31.01.87) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 04 905.0 (32) Prioritätsdatum: 17. Februar 1986 (17.02.86) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BE- SCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EIDENSCHINK, Ru- dolf [DE/DE]; Kornblumenstr. 1, D-6115 Münster (DE). HOPF, Reinhard [DE/DE]; Wolfsgasse 3, D- 6432 Heringen (DE). POETSCH, Eike [DE/DE]; Am Buchwald 4, D-6109 Mühlthal 6 (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu- ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Pa- tent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: CHIRAL COMPOUNDS (54) Bezeichnung: CHIRALE VERBINDUNGEN (57) Abstract Optically active compounds of the cyclohexane series can be used as components of chirally tilted smectic liquid crystal phases. (57) Zusammenfassung Optisch aktive Verbindungen der cyclohexane Reihe können als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüs- sigkristalliner Phasen verwendet werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	MR Mauritien
AU Australien	GA Gabun	MW Malawi
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	NL Niederlande
BE Belgien	HU Ungarn	NO Norwegen
BG Bulgarien	IT Italien	RO Rumänien
BJ Benin	JP Japan	SD Sudan
BR Brasilien	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SE Schweden
CF Zentrale Afrikanische Republik	KR Republik Korea	SN Senegal
CG Kongo	LI Liechtenstein	SU Soviet Union
CH Schweiz	LK Sri Lanka	TD Tschad
CM Kamerun	LU Luxemburg	TG Togo
DE Deutschland, Bundesrepublik	MC Monaco	US Vereinigte Staaten von Amerika
DK Dänemark	MG Madagaskar	
FI Finnland	ML Mali	

- 1 -

Chirale Verbindungen

Die Erfindung betrifft optisch aktive Verbindungen der Formel I



5 worin

$R^1-A^1-Z^1$ R^1-A-Z^1 , $R^1-A^4-A-Z^1$ oder $R^1-A-A^4-Z^1$,

10 R^1 und R^2 jeweils H, eine Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -CO-O-Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen und/oder -CHHalogen- und/oder -CHCN-Gruppen ersetzt sein können, F, Cl, Br, CN oder $R^3-A^3-Z^2$,

15 A eine in 2-, 3-, 5- oder 6-Stellung durch Hydroxy, Halogen, Nitril und/oder eine Alkylgruppe oder eine fluorierte Alkylgruppe mit jeweils 1-10 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, substi-

20

- 2 -

5 tuierte 1,4-Cyclohexylen- oder 1,4-Cyclo-
hexenylen-Gruppe, worin auch eine oder zwei
nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/
oder -S- ersetzt sein können, die gegebenen-
falls auch in 1- und/oder 4-Stellung durch
Hydroxy, Halogen, Nitril und/oder eine Alkyl-
gruppe oder eine fluorierte Alkylgruppe mit
jeweils 1-4 C-Atomen, worin auch eine oder zwei
nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-,
10 -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein
können, substituiert sein kann,

A^2 , A^3 und A^4

15 jeweils unsubstituiertes oder durch ein oder
zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH_3 -Gruppen
und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Pheny-
len, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen
durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen,
worin auch ein oder zwei nicht benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome
20 ersetzt sein können, Piperidin-1,4-diyl,
1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen-, Decahydronaph-
thalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydro-
naphthalin-2,6-diyl-Gruppen,

25 Z^1 und Z^2 jeweils -CO-O-, -O-CO-, - CH_2CH_2 -, OCH_2 -,
- CH_2O - oder eine Einfachbindung,

30 R^3 H, eine Alkylgruppe mit 1-12, worin auch eine
oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch
O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -CO-O-
Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein
können, F, Cl, Br oder CN

bedeutet.

- 3 -

Die Verbindungen der Formel I können wie ähnliche in DE-OS 35 15 373 beschriebene Verbindungen als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

- 5 Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften können hergestellt werden, indem man Basis-Mischungen mit einer oder mehreren getilteten smektischen Phasen mit einem geeigneten chiralen Dotierstoff versetzt (L.A. Beresnev et al.,
10 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89, 327 (1982); H.R. Brand et al., J. Physique 44, (lett.), L-771 (1983). Solche Phasen können als Dielektrika für schnell schaltende Displays verwendet werden, die auf dem von Clark und Lagerwall beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie
15 (N.A. Clark und S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980); USP 4,367,924) auf der Basis der ferroelektrischen Eigenschaften der chiralen getilteten Phase beruhen. In dieser Phase sind die langgestreckten Moleküle in Schichten angeordnet, wobei die Moleküle einen Tilt-
20 winkel zur Schichtennormalen aufweisen. Beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht ändert sich die Tiltrichtung um einen kleinen Winkel bezüglich einer senkrecht zu den Schichten stehenden Achse, so daß eine Helixstruktur ausgebildet wird. In Displays, die auf dem Prinzip der
25 SSFLC-Technologie beruhen, sind die smektischen Schichten senkrecht zu den Platten der Zelle angeordnet. Die helixartige Anordnung der Tiltrichtungen der Moleküle wird durch einen sehr geringen Abstand der Platten (ca. 1-2 μm) unterdrückt. Dadurch werden die Längsachsen der
30 Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene parallel zu den Platten der Zelle anzuordnen, wodurch zwei ausgezeichnete Tiltorientierungen entstehen. Durch Anlegen eines geeig-

- 4 -

neten elektrischen Wechselfeldes kann in der eine spontane Polarisation aufweisenden flüssigkristallinen Phase zwischen diesen beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser Schaltvorgang ist wesentlich schneller als
5 bei herkömmlichen verdrehten Zellen (TN-LCD's), die auf nematischen Flüssigkristallen basieren.

Ein großer Nachteil für viele Anwendungen der derzeit verfügbaren Materialien mit chiralen getilteten smektischen Phasen (wie z.B. Sc*) ist, daß die dielektrische Anisotropie Werte größer Null oder, falls negativ, nur wenig
10 von Null verschiedene Werte aufweist. Negative Werte der dielektrischen Anisotropie sind erforderlich, falls die erforderliche planare Orientierung durch Überlagerung des Ansteuerfeldes mit einem AC-Haltefeld mit kleiner Amplitude bewirkt wird (J.M. Geary, SID-Tagung, Orlando/
15 Florida, April/Mai 1985, Vortrag 8.3).

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Mischungen die erwähnten Nachteile wesentlich
20 vermindern kann. Die Verbindungen der Formel I sind somit als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe chemisch besonders stabile chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit günstigen ferroelektrischen Phasenbereichen, insbesondere
25 mit breiten Sc*-Phasenbereichen, negativer oder auch positiver dielektrischer Anisotropie, niedriger optischer Anisotropie, günstiger Pitchhöhe und für derartige Phasen hohen Werten für die spontane Polarisation herstellbar.
30 P ist die spontane Polarisation in nC/cm².

- 5 -

Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung ferroelektrischer Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie und/oder die spontane Polarisierung und/oder den Phasenbereich und/oder den Tiltwinkel und/oder den Pitch einer solchen Phase zu variieren. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Phasen verwenden lassen.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und weisen niedrige Werte der optischen Anisotropie auf. Teilweise zeigen die Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich, es können jedoch auch isotrope oder monotrop flüssigkristalline Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Phasen vorteilhaft eingesetzt werden. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie sehr stabil.

- 6 -

Gegenstand der Erfindung sind somit die optisch aktiven Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind auch chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer optisch aktiven Verbindung der Formel I mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom.

- 10 Gegenstand der Erfindung sind ferner solche Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

- 15 Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Ph eine 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Cy eine 1,4-Cyclohexylengruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können und Bi eine Bicyclo(2,2,2)octylengruppe.

- 20 Vor- und nachstehend haben R¹, R², R³, A¹, A², A³, A⁴, A, Z¹ und Z² die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

- 25 Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend insbesondere Verbindungen der Teilformeln Ia und Ib (mit zwei Ringen)



- 7 -

Ie bis Ik (mit drei Ringen),

	$R^1-A^4-A-A^2-R^2$	Ie
	$R^1-A-A^4-A^2-R^2$	If
	$R^1-A^4-A-Z^1-A^2-R^2$	Ig
5	$R^1-A-A^4-Z^1-A^2-R^2$	Ih
	$R^1-A-Z^1-A^2-A^3-R^3$	Ii
	$R^3-A^3-Z^2-A-Z^1-A^2-R^2$	Ij
	$R^1-A-Z^1-A^2-Z^2-A^3-R^3$	Ik

Ip bis Iaa (mit vier Ringen),

10	$R^1-A^4-A-A^2-A^3-R^3$	Ip
	$R^1-A-A^4-A^2-A^3-R^3$	Iq
	$R^3-A^3-Z^2-A^4-A-A^2-R^2$	Ir
	$R^3-A^3-A^4-A-Z^1-A^2-R^2$	Is
	$R^1-A-A^4-A^2-Z^2-A^3-R^3$	It
15	$R^1-A-A^4-Z^1-A^2-A^3-R^3$	Iu
	$R^1-A^4-A-Z^1-A^2-A^3-R^3$	Iv
	$R^1-A^4-A-Z^1-A^2-Z^2-A^3-R^3$	Iw
	$R^1-A-A^4-Z^1-A^2-Z^2-A^3-R^3$	Ix
	$R^3-A^3-Z^2-A^4-A-Z^1-A^2-R^2$	Iy
20	$R^3-A^3-Z^2-A-A^4-Z^1-A^2-R^2$	Iz
	$R^3-A^3-Z^2-A-Z^1-A^2-Z^2-A^3-R^3$	Iaa

sowie Iab bis Iak (mit fünf Ringen),

	$R^3-A^3-Z^2-A^4-A-Z^1-A^2-Z^2-A^3-R^3$	Iab
	$R^3-A^3-Z^2-A-A^4-Z^1-A^2-Z^2-A^3-R^3$	Iac
25	$R^3-A^3-A^4-A-Z^1-A^2-Z^2-A^3-R^3$	Iad
	$R^3-A^3-Z^2-A^4-A-A^2-Z^2-A^3-R^3$	Iae
	$R^3-A^3-Z^2-A^4-A-Z^1-A^2-A^3-R^3$	Iaf
	$R^3-A^3-A-A^4-A^2-Z^2-A^3-R^3$	Iag
	$R^3-A^3-Z^2-A-A^4-A^2-A^3-R^3$	Iah
30	$R^3-A^3-A^4-A-Z^1-A^2-A^3-R^3$	Iai
	$R^3-A^3-A^4-A-A^2-A^3-R^3$	Iaj
	$R^3-A^3-A-A^4-A^2-A^3-R^3$	Iak

- 8 -

Darunter sind diejenigen der Formeln Ia, Ib, Ie, If, Ig, Ih, Ii, Ip und Iq besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ia umfassen solche der Teilformeln Ia1 bis Ia3:

5	$R^1-A-Ph-R^2$	Ia1
	$R^1-A-Cy-R^2$	Ia2
	$R^1-A-Bi-R^2$	Ia3

Darunter sind diejenigen der Teilformeln Ia1 und Ia2 besonders bevorzugt.

- 10 Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ib umfassen solche der Teilformeln Ib1 bis Ib3:

$R^1-A-Z^1-Ph-R^2$	Ib1
$R^1-A-Z^1-Cy-R^2$	Ib2
$R^1-A-Z^1-Bi-R^2$	Ib3

- 15 Darunter sind diejenigen der Teilformeln Ib1 und Ib2, insbesondere diejenigen worin Z^1 -CO-O-, O-CO- oder -CH₂CH₂- bedeutet, besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ie umfassen solche der Teilformeln Ie1 und Ie2:

20	$R^1-Cy-A-Cy-R^2$	Ie1
	$R^1-Cy-A-Ph-R^2$	Ie2

Die bevorzugten Verbindungen der Formel If umfassen solche der Teilformeln If1 bis If4:

25	$R^1-A-Cy-Cy-R^2$	If1
	$R^1-A-Ph-Ph-R^2$	If2
	$R^1-A-Ph-Cy-R^2$	If3
	$R^1-A-Cy-Ph-R^2$	If4

- 9 -

Darunter sind diejenigen der Teilformeln If1 und If4 besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ig umfassen solche der Teilformeln Ig1 bis Ig3:

5	$R^1-Cy-A-Z^1-Cy-R^2$	Ig1
	$R^1-Cy-A-Z^1-Ph-R^2$	Ig2
	$R^1-Ph-A-Z^1-Cy-R^2$	Ig3

Darunter sind diejenigen der Teilformeln Ig1, insbesondere diejenigen worin Z^1 -CO-O-, -O-CO- oder -CH₂CH₂- bedeutet, besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ih umfassen solche der Teilformeln Ih1 bis Ih4:

	$R^1-A-Cy-Z^1-Cy-R^2$	Ih1
	$R^1-A-Ph-Z^1-Ph-R^2$	Ih2
15	$R^1-A-Ph-Z^1-Cy-R^2$	Ih3
	$R^1-A-Cy-Z^1-Ph-R^2$	Ih4

Darunter sind diejenigen der Teilformeln Ih1, Ih2 und Ih3, insbesondere diejenigen worin Z^1 -CO-O-, -O-CO- oder -CH₂CH₂-, insbesondere -CO-O-, bedeutet, besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ii umfassen solche der Teilformeln Ii1 und Ii4:

	$R^1-A-Z^1-Cy-Cy-R^3$	Ii1
	$R^1-A-Z^1-Ph-Cy-R^2$	Ii2
25	$R^1-A-Z^1-Cy-Ph-R^2$	Ii3
	$R^1-A-Z^1-Ph-Ph-R^2$	Ii4

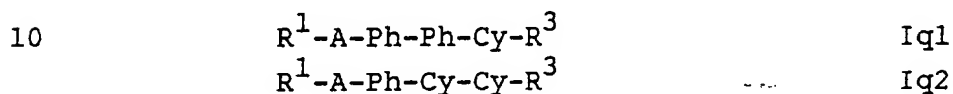
- 10 -

Darunter sind diejenigen besonders bevorzugt, worin Z^1 -O-CO-, -CO-O- oder -CH₂CH₂-, insbesondere bevorzugt -CH₂CH₂-, bedeutet.

- Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ip umfassen
5 solche der Teilformeln Ip1 und Ip2:



Die bevorzugten Verbindungen der Formel Iq umfassen
solche der Teilformeln Iq1 und Iq2:



In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeuten R^1 , R^2 bzw. R^3 vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy- oder eine andere Oxaalkylgruppe.

- 15 Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln worin einer der Reste R^1 , R^2 bzw. R^3 -CO-Alkyl, -CO-O-Alkyl, -OCO-Alkyl oder -OCOO-Alkyl und der andere Alkyl oder Alkoxy bedeutet.

- 20 In den bevorzugten Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln können die Alkylreste, in denen auch eine CH₂-Gruppe (Alkoxy bzw. Oxaalkyl) durch ein O-Atom ersetzt sein kann, geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig, haben 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Pentyl, Hexyl,
25 Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy oder Decoxy, ferner auch Ethyl, Propyl,

- 11 -

Butyl, Undecyl, Dodecyl, Propoxy, Ethoxy, Butoxy,
 Undecoxy, Dodecoxy, 2-Oxapropyl (= 2-Methoxymethyl),
 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxypentyl),
 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-,
 5 3-, 4-, 5- oder 6- Oxaheptyl.

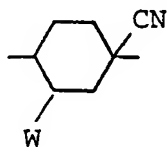
A^2 , A^3 und A^4 sind bevorzugt Cy oder Ph. In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet Ph vorzugsweise eine 1,4-Phenylen- oder eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe, insbesondere bevorzugt 1,4-Phenylen. Cy
 10 bedeutet vorzugsweise eine 1,4-Cyclohexylengruppe.

Z^1 und Z^2 sind bevorzugt Einfachbindungen, in zweiter Linie bevorzugt -O-CO-, -CO-O- oder -CH₂CH₂-Gruppen.

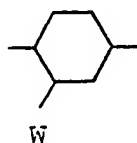
A ist vorzugsweise eine in 2-, 3-, 5- oder 6-Stellung durch Hydroxy, Halogen, Nitril und/oder Alkylgruppe mit
 15 vorzugsweise 1-5 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen vorzugsweise durch -O- und/oder -CO- ersetzt sein können, substituierte 1,4-Cyclohexylengruppe, die gegebenenfalls auch in 1- und/oder 4-Stellung durch Halogen, Nitril und/oder eine
 20 Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen, insbesondere durch Nitril, substituiert sein kann.

A ist bevorzugt eine Gruppe ausgewählt aus den Formeln (A) bis (C),

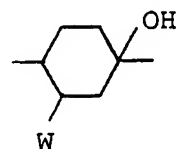
(A)



(B)



(C)



- 12 -

worin W OH, Halogen, Nitril, Alkyl, Alkoxy, Oxaalkyl, Alkanoyl, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen bedeutet.

- 5 Bevorzugt sind ferner Verbindungen der Formeln (A)-(C), worin W vorzugsweise Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Nitril bedeutet. W ist insbesondere bevorzugt CH_3 .

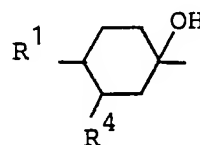
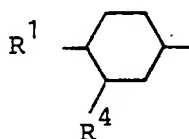
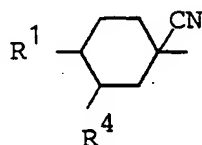
A umfaßt auch die Spiegelbilder der Formeln (A) bis (C).

R^1 -A ist weiterhin bevorzugt eine Gruppe der Formeln (D)-(F),

(D)

(E)

(F)



- 10 worin R^4 vorzugsweise n-Alkyl, n-Alkoxy, n-Alkoxycarbonyl, (jeweils vorzugsweise mit 1 bis 10, insbesondere mit 1 bis 7, C-Atomen) oder CN bedeutet. R^1 bedeutet hier H.

Besonders bevorzugt sind (D) und (F), worin R^4 vorzugsweise CH_3 bedeutet.

- 15 Bevorzugte Bedeutung von W ist F, Cl, CN, $-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Besonders bevorzugt sind die Gruppen (A) und (B).

Besonders bevorzugt für Z^1 ist $-\text{CO}-\text{O}$, $-\text{O}-\text{CO}-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, insbesondere die $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Gruppe.

- 13 -

Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln mit verzweigten Flügelgruppen R^1 , R^2 bzw. R^3 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssig-kristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein. Ver-
5 zweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung.

Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl,
10 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl.

Unter den Verbindungen der Formel I sowie Ia bis Ig sind
15 diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der vorstehenden genannten Formeln sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die
20 Substituenten R^1 -, R^1-A^4 -, $R^2-A^2-Z^1$ - bzw. $R^2-A^2-Z^1-A^4$ - in 1- und 4-Position des Ringes A trans-ständig sind und die äquatoriale Stellung einnehmen, während der gegebenenfalls vorhandene zusätzliche Substituent an A in 1- oder 4-Position eine axiale Stellung einnimmt. Diese
25 sind in der Regel stabiler; in vielen Fällen lassen sich die cis-Verbindungen (oder Gemische) durch Behandeln mit einer Base z. B. mit K-tert.-Butylat in einem inerten Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid, in die trans-Verbindungen umwandeln.

30 Der Substituent W in den Gruppen der Formeln (A) bis (C) kann äquatoriale oder axiale Stellungen einnehmen.

- 14 -

Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Dio, Dit, Pip und/oder Pyr enthalten, umschließen jeweils die beiden möglichen 2,5-(Dio, Dit, Pyr) bzw. 1,4-Stellungsisomeren (Pip).

- 5 Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen,
10 die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

- Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktions-
15 gemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

- So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder
20 mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

- Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise -CH=CH-
gruppen in Betracht, ferner z.B. freie oder veresterte Hydroxygruppen, aromatisch gebundene Halogenatome oder
25 Carbonylgruppen. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle einer -CH₂CH₂-Gruppe eine -CH=CH-Gruppe und/oder an Stelle einer -CH₂-Gruppe eine -CO-Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell
30 (z.B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

- 15 -

Die Reduktion kann z.B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol, 5 Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z.B. 10 PtO_2 , PdO), auf einem Träger (z.B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweck- 15 mäßig in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem 20 hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit 25 LiAlH_4 reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 30 100°. Doppelbindungen können (auch in Gegenwart von CN-Gruppen!) mit NaBH_4 oder Tributylzinhydrid in Methanol hydriert werden; so entstehen z.B. aus 1-Cyancyclohexenderivaten die entsprechenden Cyclohexanderivate.

- 16 -

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) erhalten werden.

- 5 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1 - 4 C-Atomen in der Alkylgruppe.
- 10 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

- Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines
- 15 inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyl-
- 20 triamid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten
- 25 Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z.B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z.B. durch einfaches Erhitzen der
- 30 Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen -50° und +250°, vorzugsweise zwischen -20° und +80°. Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

- 17 -

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart
5 einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei
10 als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid
15 oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt,
20 z.B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und zusammen mit Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumcarbonat unter Rühren in Aceton oder Diethylether suspendiert und diese Suspension mit einer Lösung des Säurechlorids oder Anhydrids in Diethylether, Aceton oder DMF versetzt, zweckmäßig bei Temperaturen
25 zwischen etwa -25° und $+20^{\circ}$.

Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem
30 entsprechenden 1,3-Diol bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol (oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate) hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten

- 18 -

Lösungsmittels wie Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z.B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen 20° und etwa 150°, vorzugsweise zwischen 80° und 120°. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, alle können ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion entsprechender Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können entsprechende Säureamide, z.B. solche in denen an Stelle des Restes X eine CONH_2 -Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z.B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische Säurechloride wie SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , SO_2Cl_2 , COCl_2 , ferner P_2O_5 , P_2S_5 , AlCl_3 (z.B. als Doppelverbindungen mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 150° arbeiten; als Lösungsmittel kommen z.B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

- 19 -

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Tetramethylensulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 150°, vorzugsweise bei 120°. Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

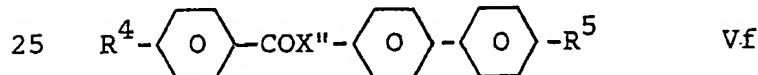
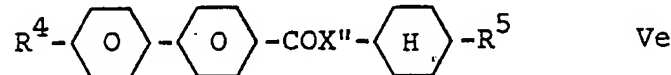
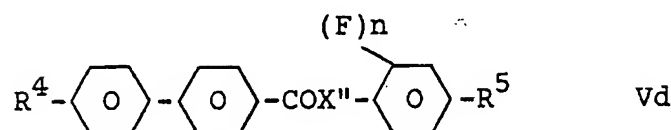
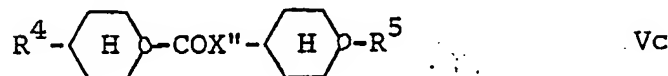
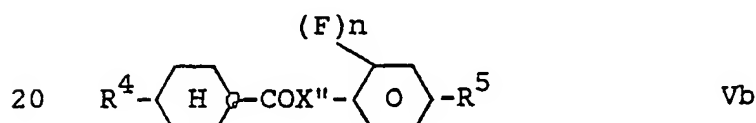
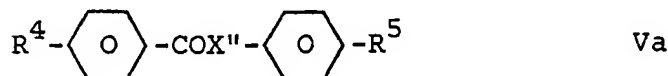
Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°.

Cyclohexanonderivate der Formel I sind weiterhin durch säurekatalysierte Umlagerungen der entsprechenden Epoxide nach literaturbekannten Verfahren, z.B. durch Behandeln mit BF₃-Etherat, zugänglich. Die Epoxide sind durch Epoxidierung der entsprechenden Cyclohexanderivate nach Standardverfahren erhältlich.

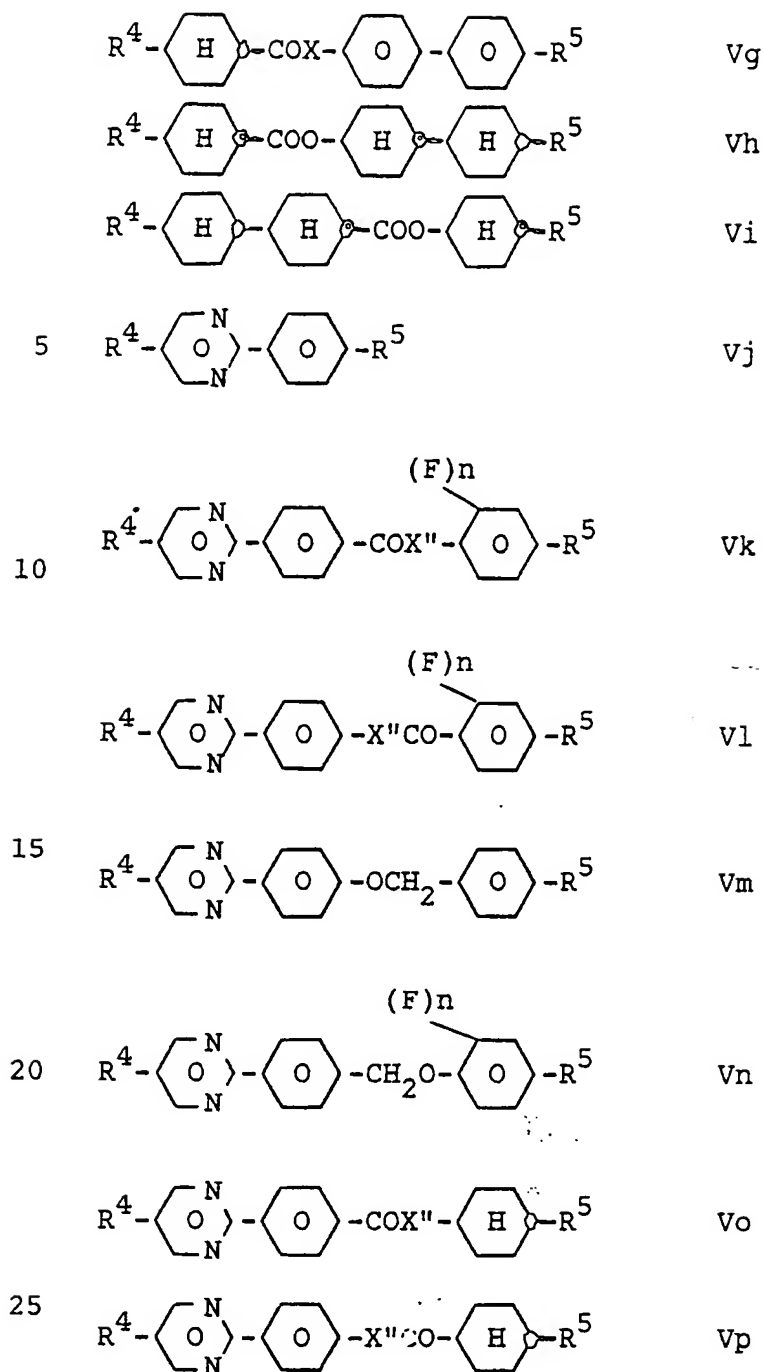
Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem Metallcyanid wie NaCN, KCN oder Cu₂(CN)₂, z.B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20° und 200°.

Die optisch aktiven Verbindungen der Formel I erhält man durch den Einsatz entsprechender optisch aktiver Ausgangsmaterialien und/oder durch Trennung der optischen Antipoden mittels Chromatographie nach bekannten Methoden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten vorzugsweise mindestens drei, insbesondere mindestens fünf Verbindungen der Formel I. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der
- 10 Formel I mindestens eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Diese weiteren Komponente(n) der chiralen Basismischung können 1 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, der Basismischung ausmachen. Als weitere Komponenten mit
- 15 betragsmäßig kleiner positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich Verbindungen der Teilformeln Va bis Vp:



- 21 -

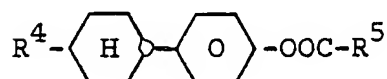


R^4 und R^5 sind jeweils vorzugsweise geradkettiges Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyl mit jeweils 3
 30 bis 12 C-Atomen. X'' ist O oder S, vorzugsweise O. n ist 0 oder 1.

- 22 -

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilformeln Va, Vb, Vd und Vf, worin R^4 und R^5 jeweils geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen bedeutet.

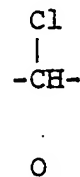
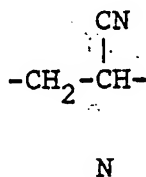
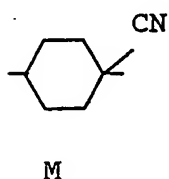
- 5 Die Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi eignen sich als Zusätze zur Schmelzpunkterniedrigung und werden normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5 %, vorzugsweise 1 bis 3 %, zugesetzt. R^4 und R^5 bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5, C-Atomen. Eine weitere zur Schmelzpunkterniedrigung in den erfindungsgemäßen Phasen geeignete Verbindungsklasse ist diejenige der Formel



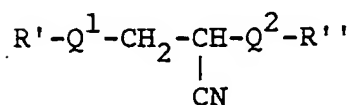
- 15 worin R^4 und R^5 die für Vc, Vh und Vi angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Als weitere Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich weiterhin Verbindungen enthaltend das Strukturelement M, N oder O.

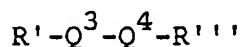
20



- 25 Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln VIb und VIc:



VIb



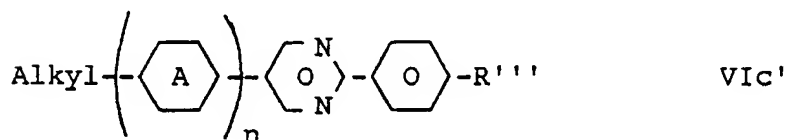
VIc

- 23 -

R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen. Q¹ und Q² bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, 4,4'-Biphenyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen Q¹ und Q² auch eine Einfachbindung.

Q³ und Q⁴ bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl oder trans-1,4-Cyclohexylen. Eine der Gruppen Q³ und Q⁴ kann auch 1,4-Phenylen bedeuten, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. R''' ist ein optisch aktiver Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom

der Struktur $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ -\text{CH}^* - \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ -\text{CH}^* - \end{array}$. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel VIc sind diejenigen der Formel VIc':



worin A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen und n 0 oder 1 bedeutet.

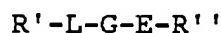
Die Verbindungen der Formel I eignen sich auch als Komponenten nematischer flüssigkristalliner Phasen, z.B. zur Vermeidung von reverse twist.

Diese erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl-

- 24 -

oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl-
 oder cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbi-
 phenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline,
 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle,
 5 Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclo-
 hexylpyridazine sowie deren N-Oxide, Phenyl- oder Cyclo-
 hexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane,
 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-
 cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene,
 10 Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkri-
 stalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen
 sich durch die Formel I' charakterisieren,



I'

15 worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ring-
 system aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und
 Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-,
 Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen,
 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen,
 20 2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydro-
 naphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebil-
 deten Gruppe,

G	-CH=CH-	-N(0)=N-
	-CH=CY-	-CH=N(0)-
25	-C≡C-	-CH ₂ -CH ₂ -
	-CO-O-	-CH ₂ -O-
	-CO-S-	-CH ₂ -S-
	-CH=N-	-COO-Phe-COO-

oder eine C-C-Einfachbindung,

30 Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und

- 25 -

R' und R'' Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy, Alkoxy-carbonyl oder Alkoxy-carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO₂, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten.

- 5 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon
10 sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden erhältlich.

- Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95 %, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen, enthaltend 0,1-40,
15 vorzugsweise 0,5-30 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten
20 ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

- 25 Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. I. Haller
30 et al., Mol. Cryst.Liq.Cryst. Band 24, Seiten 249 - 258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, pleo-

- 26 -

chroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

- 5 Derartige Substanzen sind z.B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

- Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Fp. = Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt.
- 10 Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt
- 15 durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

Es bedeuten ferner:

- K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen
- 20 zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

Beispiel 1:

- a) Zu einer Lösung von 36 g (+)-3-Methylcyclohexanon in 630 ml THF gibt man 105 g 2,4,6-Triisopropyl-
- 25 benzolsulfonsäurehydrazid und rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur. Hierauf werden 450 ml Methanol und 65 g KCN zugefügt und 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und anschließender fraktionierter Destillation erhält man ein Gemisch der
- 30 diastereomeren 3-Methylcyclohexanarbonitrile.

- 27 -

- b) Zu einer Lösung von 17 g 3-Methylcyclohexancarbonitril in 140 ml THF gibt man bei -78° eine Lithiumdiisopropylamid-Lösung (hergestellt aus 140 ml THF, 16 g Diisopropylamin und 100 ml 1,6 molarer Butyllithium-Lösung in Hexan), nach 2 Stunden 25 g Diethylcarbonat und rührt noch eine Stunde. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Gießen auf 300 ml Eiswasser, wird mit verd. Salzsäure neutralisiert. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation erhält man ein Gemisch der diastereomeren 3-Methyl-1-cyan-cyclohexancarbonsäureethylester.

Dieser Ester wird durch Erwärmen mit ethanolischer Kalilauge verseift. Nach Neutralisation, Extraktion mit Methyl-tert.-butylether und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Gemisch der diastereomeren 1-Cyan-3-methylcyclohexancarbonsäuren.

- c) Zu einem Gemisch aus 16 g 1-Cyan-3-methyl-cyclohexancarbonsäure, 25 g 4'-Hexyl-biphenylol-4, 1,2 g 4-Diethylaminopyridin und 200 ml Methylenchlorid gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 23 g Dicyclohexylcarbodiimid in 50 ml CH_2Cl_2 und rührt 2 Stunden. Nach üblicher Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel/Toluol) erhält man als Reinprodukt durch Umkristallisation das 4'-Hexylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexancarboxylat, Fp. 51° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2,2^{\circ}$.

Analog werden hergestellt:

- 4'-Ethylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexancarboxylat
4'-Propylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexancarboxylat

- 28 -

- 4'-Butylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Pentylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexan-
carboxylat
- 5 4'-Heptylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Ethoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexan-
carboxylat
- 10 4'-Propoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Butoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Pentoxylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexan-
carboxylat
- 15 4'-Hexoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Heptoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Ethylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 20 4'-Propylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Butylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 25 4'-Pentylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Hexylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Heptylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 30 4'-Ethoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat

- 29 -

- 4'-Propoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Butoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 5 4'-Pentoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Hexoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 10 4'-Heptoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-ethylcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Ethylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Propylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 15 4'-Butylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Pentylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Hexylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 20 4'-Heptylbiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Ethoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 25 4'-Propoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Butoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Pentoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 30 4'-Hexoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat
- 4'-Heptoxybiphenyl-4-yl-1-cyan-3-chlorcyclohexan-
carboxylat.

- 30 -

Beispiel 2:

Zu einem Gemisch aus 3,1 g 3-Methylcyclohexancarbonitril und 30 ml THF gibt man bei -78 ° eine Lösung von Lithiumdiisopropylamid (hergestellt aus 3,3 g Diisopropylamin, 5 30 ml THF und 19 ml 1,6 molarer Butyllithium-Lösung in Hexan) und dann eine Lösung von 9,7 g 1-Brom-2-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)ethan in 30 ml THF. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 1 und man erhält 1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)ethan, Fp. 73 °, $[\alpha]_D^{20} =$ 10 +1,1°.

Analog werden hergestellt:

1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-ethylbiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-propylbiphenyl-4-yl)-ethan 15
1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-butylbiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-ethan
20 1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-ethoxybiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-propoxybiphenyl-4-yl)-ethan 25
1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-butoxybiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-pentoxybiphenyl-4-yl)-ethan
30 1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-hexoxybiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-(4'-heptoxybiphenyl-4-yl)-ethan

- 31 -

- 1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-ethylbiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-propylbiphenyl-4-yl)-ethan
5 1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-butylbiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-ethan
10 1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-ethoxybiphenyl-4-yl)-ethan
15 1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-propoxybiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-butoxybiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-pentoxybiphenyl-4-yl)-ethan
20 1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-hexoxybiphenyl-4-yl)-ethan
1-(1-Cyan-3-ethylcyclohexyl)-2-(4'-heptoxybiphenyl-4-yl)-ethan.

25 Beispiel 3:

Analog Beispiel 3 erhält man 1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl-1-yl]-ethan, Fp. 92°, durch Umsetzung von 1-Brom-2-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl-1-yl]-ethan mit 3-Methylcyclohexancarbo-
30 nitril.

- 32 -

Analog werden hergestellt:

- 1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-[4-(4-ethylcyclohexyl)-phenyl-1-yl]ethan
 1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-[4-(4-propylcyclohexyl)-phenyl-1-yl]ethan
 5 1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-[4-(4-butylcyclohexyl)-phenyl-1-yl]ethan
 1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-[4-(4-hexylcyclohexyl)-phenyl-1-yl]ethan
 10 1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-[4-(4-heptylcyclohexyl)-phenyl-1-yl]ethan.

Beispiel A:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

- 24 % 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-phenyl-(p-pentylbenzyl)-ether
 15
 24 % 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-phenyl-(p-heptylbenzyl)-ether
 18 % trans-4-Heptylcyclohexancarbonsäure-(p-octoxyphenyl-ester)
 20 15 % trans-4-Heptylcyclohexancarbonsäure-(p-nonoxyphenyl-ester)
 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexoxyphenyl-ester)
 25 9 % 1-Hydroxy-1-[r-1-cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-3-methylcyclohexan

hat K 0° Sc* 45 ° S_A 54° Ch 61,5° I.

- 33 -

Beispiel B:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

	3 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	3 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
5	3 %	2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	3 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	7 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
	27 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
10	26 %	r-1-Cyan-1-butyl-cis-4-(4'-octyloxy-biphenyl-4-yl)cyclohexan,
	13 %	r-1-Cyan-1-hexyl-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)cyclohexan,
	5 %	r-1-Cyan-cis-1-(4-pentylcyclohexyl)-trans-4-(4-pentylcyclohexyl)cyclohexan
15	und	
	10 %	4'-Hexyl-biphenyl-4-yl-1-cyan-3-methylcyclohexancarboxylat

hat K -9° $S_C^* 61^{\circ}$ $S_A 69^{\circ}$ Ch 81° I und eine Spontanpolarisation $P_S = 7 \text{ nC/cm}^2$.

- 34 -

Beispiel C:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

10 % r-1-Cyan-1-pentyl-cis-4-(4'-butylbiphenyl-4-yl)cyclohexan,

5 43 % r-1-Cyan-1-pentyl-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)cyclohexan,

42 % r-1-Cyan-1-butyl-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)cyclohexan

und

10 5 % 1-Hydroxy-1-[r-1-cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-3-methylcyclohexan

hat K 30° S_C^* 65° S_A 90° Ch 125 I und $P_S = 1 \text{ nC/cm}^2$.

- 35 -

Beispiel D:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

2 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,

7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

5 2 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,

2 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,

25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

2 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,

10 30 % r-1-Cyan-1-octyl-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
cyclohexan,

5 % r-1-Cyan-1-heptyl-cis-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-
cyclohexan,

14 % optisch aktives r-1-Cyan-1-(2-methylbutyl)-cis-4-
(4'-heptyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexan

15 und

11 % optisch aktives 1-(1-Cyan-3-methylcyclohexyl)-2-
(4'-pentylobiphenyl-4-yl)-ethan

zeigt $K < -30^\circ$ S_C^* 65 S_A^* 71 Ch 87 I und eine Spontan-
polarisation $P_s = +32,7 \text{ nC/cm}^2$.

Patentansprüche

1. Optisch aktive Verbindungen der Formel I



worin

5 $R^1-A^1-Z^1$ R^1-A-Z^1 , $R^1-A^4-A-Z^1$ oder $R^1-A-A^4-Z^1$

R^1 und R^2 jeweils H, eine Alkylgruppe mit 1-12
C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht
benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/
oder -CO-Gruppen und/oder -CO-O-Gruppen
10 und/oder -CH=CH-Gruppen und/oder -CHHalogen- und/oder -CHCN-Gruppen ersetzt sein
können, F, Cl, Br, CN oder $R^3-A^3-Z^2$,

A eine in 2-, 3-, 5- oder 6-Stellung durch
Hydroxy, Halogen, Nitril und/oder eine
15 Alkylgruppe oder eine fluorierte Alkyl-
gruppe mit jeweils 1-10 C-Atomen, worin
auch eine oder zwei nicht benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-
und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, sub-
20 stituierte 1,4-Cyclohexylen- oder 1,4-
Cyclohexanylen-Gruppe, worin auch eine
oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen

- 37 -

- 5 durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, die gegebenenfalls auch in 1- und/oder 4-Stellung durch Hydroxy, Halogen, Nitril und/oder eine Alkylgruppe oder eine fluorierte Alkylgruppe mit jeweils 1-4 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, substituiert sein kann,
- 10 A^2 , A^3 und A^4 jeweils unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine
- 15 oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch ein oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, Piperidin-1,4-diyl, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen-, Decahydronaphthalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl-Gruppen,
- 20 Z^1 und Z^2 jeweils -CO-O-, -O-CO-, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, OCH_2- , $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder eine Einfachbindung,
- 25 R^3 H, eine Alkylgruppe mit 1-12, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -CO-O-Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können, F, Cl, Br
- 30 oder CN

bedeutet.

2. Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel 1 nach Anspruch 1 enthält.
5
3. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.
4. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum eine Phase nach Anspruch 2 enthält.
10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 87/00037

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ C 07 C 121/46; C 07 C 121/48; C 09 K 19/30		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 07 C 121/00; C 09 K 19/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	JP, A, 6130564 (F. HOFFMAN-LA ROCHE) 12 February 1986, see claims --	1-4
Y	DE, A. 3221941 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS INC.) 22 December 1983, see claims --	1-4
Y	EP, A, 0063003 (EATON CORPORATION) 20 October 1982, see claims --	1-4
P,X	WO, A, 86,05486 (MERCK PATENT) 25 September 1986, see pages 49-55; claims -----	1-4
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 16 April 1987 (16.04.87)		Date of Mailing of this International Search Report 21 May 1987 (21.05.87)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/DE 87/00037 (SA 15959)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 29/04/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP-A-61030564	12/02/86	EP-A- 0172360 US-A- 4629581	26/02/86 16/12/86
DE-A- 3221941	22/12/83	None	
EP-A- 0063003	20/10/82	JP-A- 57180682 AU-A- 8233382 US-A- 4406814	06/11/82 14/10/82 27/09/83
WO-A- 8605486	25/09/86	DE-A- 3510432 EP-A- 0215120	25/09/86 25/03/87

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/DE 87/00037 (SA 15959)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 29/04/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP-A-61030564	12/02/86	EP-A- 0172360 US-A- 4629581	26/02/86 16/12/86
DE-A- 3221941	22/12/83	Keine	
EP-A- 0063003	20/10/82	JP-A- 57180682 AU-A- 8233382 US-A- 4406814	06/11/82 14/10/82 27/09/83
WO-A- 8605486	25/09/86	DE-A- 3510432 EP-A- 0215120	25/09/86 25/03/87

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82